



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 233 602  
A2



## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: 87102008.7

② Int. Cl.4: C07C 69/75 , C07C 69/76 ,  
C07C 69/90 , C07D 317/24 ,  
C07D 307/20 , C09K 19/58 ,  
G09F 9/35

② Anmeldetag: 13.02.87

② Priorität: 17.02.86 DE 3604899

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.08.87 Patentblatt 87/35

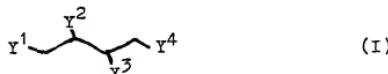
⑥ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

② Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

② Erfinder: Scherowsky, Günter, Prof. Dr.  
Winklerstrasse 18B  
D-1000 Berlin 33(DE)  
Erfinder: Gunaratne, Manel  
Fraunhoferstrasse 26  
D-1000 Berlin 10(DE)

⑤ Chirale Umsetzungsprodukte aus mesogenen Molekülbausteinen und bifunktionell reaktionsfähigen Butantetraoderivaten und ihre Verwendung als Dotierstoff in Flüssigkristall-Phasen.

⑤ Die neuen Verbindungen aus einem Molekülbaustein mit zwei Chiralitätszentren und mindestens einem mesogenen Molekülbaustein sind durch die allgemeine Formel (I) gekennzeichnet,



in der die Symbole folgende Bedeutung haben:

Y<sup>1</sup>,Y<sup>2</sup>,Y<sup>3</sup>,Y<sup>4</sup> = je zweimal a) Hydroxy und MC-CO-O oder unabhängig voneinander MC-CO-O und b) unabhängig voneinander (C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>)Alkoxy, wobei MC den Molekürest einer mesogenen Carbonsäure nach Abspaltung einer COOH-Gruppen darstellt, und wobei Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> im Falle von (C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>)Alkoxy gemeinsam auch Teil eines Dioxolan-Rings sein können, oder

A2

Y<sup>1</sup> und Y<sup>4</sup> gemeinsam O als Teil eines Tetrahydrofuran-Rings und Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> Hydroxy und MC-CO-O oder unabhängig voneinander MC-CO-O.

Diese Etherester finden bevorzugt Einsatz als Dotierstoff in verdrillbaren Flüssigkristall-Phasen, in der sie eine Temperaturkompensation und eine Verdrillung bewirken.

EP 0 233 602 A2

**Chirale Umsetzungsprodukte aus mesogenen Molekülbausteinen und bifunktionell reaktionsfähigen Butantetraoldervat n und ihre Verwendung als Dotierstoff in Flüssigkristall-Phasen**

Die Kennlinien der in Flüssigkristall-Displays verwendeten elektro-optischen Effekte verändern sich im allgemeinen mit der Temperatur. Insbesondere bei einer Ansteuerung im Multiplexbetrieb ergeben sich daraus Schwierigkeiten die zu einer unerwünschten Einschränkung des Arbeitstemperaturbereiches führen können. Bei verschiedenen elektrooptischen Effekten kann durch Zusatz chiraler Verbindungen zum nematischen Flüssigkristall über die Temperaturfunktion der Ganghöhe der dadurch induzierten cholesterischen Helixstruktur die Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Kennlinien vorteilhaft beeinflusst werden, so beim cholesterisch-nematischen Phasenumwandlungseffekt, der TN("twisted nematic")-Zelle und dem kürzlich vorgestellten SBE ("super-twisted birefringence effect"). Die üblichen bekannten Dotierstoffe induzieren im allgemeinen eine mit zunehmender Temperatur ansteigende Ganghöhe; es sind in jüngster Zeit auch bereits Dotierstoffe beschrieben worden, die diesen oftmals unerwünschten Effekt nicht zeigen.

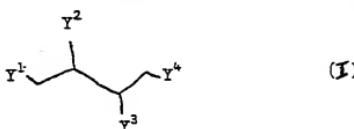
Aus der DE-C 28 27 471 (= US-A 4 284 148) ist der Zusatz von zwei unterschiedlichen chiralen Dotierstoffen zu nematischen Trägersubstanzen bekannt; dabei erzeugt der eine chirale Dotierstoff in der nematischen Trägersubstanz eine rechtsändige Verdüllung, der andere eine linkshändige Verdüllung. Mit einer solchen Dotierung wird eine Abnahme der Ganghöhe erreicht, aber es sind zur Erreichung dieses Effekts relativ hohe Gesamtkonzentrationen erforderlich, die zu einer negativen Beeinflussung der anderen Materialparameter führen können.

In der DE-A 33 33 677 werden u.a. Umsetzungsprodukte (Ester) von chiralem Butandiol-(2,3) mit mesogenen Carbonsäuren beschrieben, die bereits in Einzeldosierung in Flüssigkristall-Phasen die Optimierung der Temperaturkompensation vereinfachen können. Diese bekannten Ester weisen aber oftmals ein für bestimmte Anwendungen noch zu niedriges Verdüllungsvermögen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, neue Verbindungen aufzufinden, die bei ihrem Einsatz als chirale Dotierstoffe in Flüssigkristall-Phasen bei verhältnismäßig geringen Zusatzmengen einzeln oder im Gemisch bereits eine Optimierung der Temperaturkompensation und gleichzeitig eine starke Verdüllung der Flüssigkristall-Phasen bewirken; außerdem soll es möglich sein, ausgehend von einer vergleichbaren Grundstruktur, durch kleinere Molekülvariationen das Molekül in seinen Eigenschaften in einer bestimmt Richtung zu verändern.

Die Erfindung geht aus von den bekannten Verbindungen aus einem Molekülbaustein mit zwei Chiralitätszentren und mindestens einem mesogenen Molekülbaustein. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gekennzeichnet durch die allgemeine Formel (I) eines Butantetraol-Derivates

30



40 in der die Symbole folgende Bedeutung haben:  
 $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 =$  je zweimal a) Hydroxy und MC-CO-O oder unabhängig voneinander MC-CO-O und b)  
 unabhängig voneinander ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy, wobei MC den Molekülrest einer mesogenen Carbonsäure nach  
 Abspaltung einer COOH-Gruppe darstellt, und wobei  $Y^1$  und  $Y^2$  im Falle von ( $C_1-C_{10}$ )Alkoxy gemeinsam auch  
 Teil eines Dioxolan-Rings sein können, oder  
 45  $Y^1$  und  $Y^4$  gemeinsam O als Teil eines Tetrahydrofuran-Rings und  $Y^2$  und  $Y^3$  Hydroxy und MC-CO-O oder  
 unabhängig voneinander MC-CO-O.

Die genannten Verbindungen sind ein-oder zweifach an den OH-Gruppen veresterte und zweifach  
 veretherte Butan-1,2,3,4-tetraol-Derivate, ein-oder zweifach veresterte 4,5-Dihydroxymethyl-1,3-dioxolan-  
 Derivate oder ein-oder zweifach veresterte 3,4-Dihydroxy-tetrahydrofuran-Derivate.

50

Eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe ist eine verdrillbare Flüssigkristall-Phase mit einem Gehalt an mindestens einer chiralen Verbindung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als chirale Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält. Unter dem Begriff "verdrillbare Flüssigkristall-Phase" sind nematische, cholesterische, geneigt("tilted")-smektische, insbesondere smektisch C ( $S_c$  oder  $SmC$ ), Phasen zu verstehen.

5 sch C ( $S_c$  oder  $SmC$ ), Phasen zu verstehen.  
 Die erfindungsgemäßen verdrillbaren Flüssigkristallphasen bestehen aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einem der erfindungsgemäß beanspruchten chiralen Dotierstoffe. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit nematischen, cholesterischen und/oder geneigt-smektischen Phasen, dazu gehören beispielsweise Schiffsche 10 Basen, Biphenyle, Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylibiphenyle, Pyrimidine, Zimtsäureester, Cholesterinester, verschiedene Überbrückte, terminal-polare mehrkernige Ester von p-Alkylbenzoësäuren. Im allgemeinen liegen die im Handel erhältlichen Flüssigkristall-Phasen bereits vor der Zugabe des chiralen Dotierstoffs als Gemische verschiedenster Komponenten vor, von denen mindestens eine mesogen ist, d.h. als Verbindung, in derivatisierter Form oder im Gemisch mit bestimmten Cokomponenten ein 15 20 25 30 35 Monotrop (Klärttemperatur < Schmelztemperatur) Mesophasenbildung erwarten läßt.

Mit Hilfe der neu-entwickelten Verbindungen als Dotierstoff gelingt es bei geringer Menge an Dotierstoff in Flüssigkristall-Phasen eine hohe Verdrillung zu erzielen, wobei die Verbindungen einzeln oder im Gemisch außerdem eine bei Temperaturänderung im wesentlichen unabhängige Ganghöhe aufweisen können, d.h. die Zu- oder Abnahme der Ganghöhe liegt im allgemeinen im Bereich von 1 % bis 1% pro K. Ein weiterer Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen kann bei der Thermotopographie oder zur Erzeugung von "blue phases" (=cholesterische Systeme mit relativ kleiner Ganghöhe von z.B. weniger als 800 nm) erfolgen.

Unter den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind die bevorzugt, bei denen der Rest MC in MC-CO-O (ausgedrückt durch die allgemeine Formel (II) bedeutet:

25 R-(A<sup>1</sup>)<sub>n1</sub>(B<sup>1</sup>)<sub>n2</sub>(A<sup>2</sup>)<sub>n3</sub> (II)  
 in der die Symbole folgende Bedeutung haben:  
 R = ein geradkettiges oder verzweigtes (C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>)Alkyl, wobei eine oder zwei nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, oder falls n1 = 1 auch F, Cl, Br oder CN,  
 30 A<sup>1</sup>,A<sup>2</sup> = unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, Diazin-2,5-diyl, Diazin-3,6-diyl, 1,4-Dicyclohexenyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl oder 1,4-Bicyclo[2.2.2]octenyl, wobei diese Gruppen auch mindestens einfach substituiert sein können durch F, Cl, Br, CN und/oder (C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>)Alkyl (gegebenenfalls sind ein oder zwei nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O-Atome ersetzt),  
 B = CO-O, O-CO, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH=N, N=N, N(O)=N,  
 35 n1,n2,n3 unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei n1 und n3 nicht gleichzeitig 0 sind.

Unter diesen Verbindungen sind wiederum die bevorzugt, bei denen die Symbole folgende Bedeutung haben: R = geradkettiges (C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>)Alkyl, wobei eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch ein O-Atom ersetzt sein kann, A<sup>1</sup>,A<sup>2</sup> unabhängig voneinander unsubstituiertes 1,4-Phenylen, Diazin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexenyl, B = CO-O oder O-CO, n1 = 1, n2 = 0 oder 1, und n3 = 1 oder 2.

40 In der allgemeinen Formel (I) werden darüber hinaus die Verbindungen bevorzugt, bei denen die Symbole folgende Bedeutung haben: a) Y<sup>1</sup>=Y<sup>2</sup>= MC-CO-O und Y<sup>1</sup>=Hydroxy und Y<sup>2</sup>=MC-CO-O und Y<sup>1</sup>=Y<sup>2</sup>= (C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>)Alkoxy oder im 1,3-Dioxolan-Ring gemeinsam die Ringstellungen 1 bis 3 mit C<sub>n</sub>C<sub>m</sub> in Stellung 2, b) Y<sup>1</sup>=Y<sup>2</sup>= MC-CO-O oder Y<sup>2</sup>=OH und Y<sup>1</sup>= MC-CO-O und Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> gemeinsam O als Teil eines Tetrahydrofuran-Rings.

45 Von der oder den erfindungsgemäßen Dotierstoffen enthalten die Flüssigkristall-Phasen im allgemeinen 0,01 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 50 Gew.-%.

### Beispiele

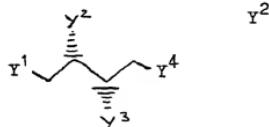
50 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindungen 1 bis 5

Zu 1 mmol des R,R-(+)-2,3-Dimethoxy-1,4-butandiois in 10 bis 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid oder Dimethylformamid werden unter Röhren 10 bis 40 mg Dimethylaminopyridin und 1,5 mmol der mesogenen Carbonsäure zugegeben. Bei einer Temperatur von 0°C werden 1,5 mmol Dicyclohexylcarbodiimid hinzugefügt, und es wird während 10 min bei dieser Temperatur und dann 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird von ausgefallenem Harnstoff abfiltriert, das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und r

verbleib nd Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen. Nach eventueller Filtration wird das organische Ls mittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Nach dieser Vorschrift - [siehe auch D. Seebach, Helv. Chim. Acta 60, 301 (1977)] werden folgende Verbindungen synthetisiert, deren Struktur durch spektroskopische Daten und Elementaranalysen gesichert sind:

5

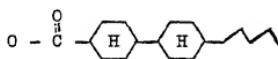
(Ausgehend von  
dem R,R-Deri-  
vat)



$Y^2 = Y^3 : O-CH_3$

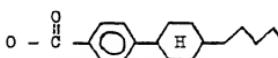
10

(1)  $Y^1 = Y^4 :$



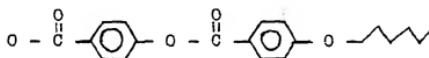
20

R,R-2,3-Dimethoxy-1,4-bis-(4'-trans-n-pentyl)-4-trans-dicyclohexyl-carbonyloxy-butane  
(2)  $Y^1 = Y^4 :$



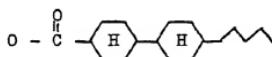
25

R,R-2,3-Dimethoxy-1,4-bis-[4-(trans-4-n-pentyl-cyclohexyl)-benzoyloxy]-butane  
(3)  $Y^1 = Y^4 :$



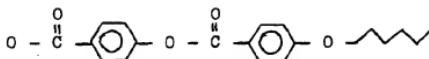
30

R,R-2,3-Dimethoxy-1,4-bis-[4-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-benzoyloxy]-butane  
(4)  $Y^1 = OH \quad Y^4 =$



40

R,R-1-Hydroxy-2,3-dimethoxy-4-(4'-trans-n-pentyl)-4-trans-dicyclohexyl-carbonyloxy-butane  
(5)  $Y^1 = OH \quad Y^4 =$



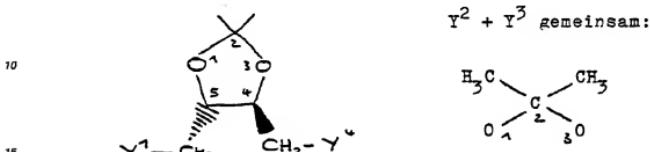
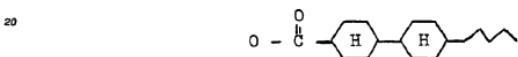
45

R,R-1-Hydroxy-2,3-dimethoxy-4-[4-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-benzoyloxy]-butane

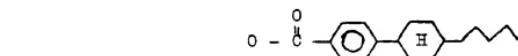
55

Herstellung von Verbindungen 8 bis 8

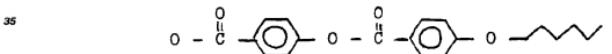
Es wird nach der vorstehenden allg meinen Arbeitsvorschrift verfahren, aber ausgehend von dem R,R-  
 (+)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan [siehe A. Halay, Coll. Czech. Chem. Commun. **47**, 173  
 5 (1982)].

(6)  $\text{Y}^1 = \text{Y}^4$ :

R,R-2,2-Dimethyl-4,5-bis(4-trans-n-pentyl-4-trans-dicyclohexyl-carbonyloxy-methyl)-1,3-dioxolan  
 25 (7)  $\text{Y}^1 = \text{Y}^4$ :



R,R-(-)2,2-Dimethyl-4,5-bis[4-(trans-4-n-pentyl-cyclohexyl)-benzoyloxy-methyl]-1,3-dioxolan  
 35 (8)  $\text{Y}^1 = \text{Y}^4$ :

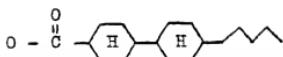


R,R-(-)2,2-Dimethyl-4,5-bis[4-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-benzoyloxy-methyl]-1,3-dioxolan  
 40

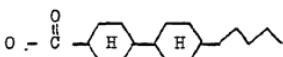
Herstellung der Verbindungen 9 und 10

Es wird nach der vorstehend allgemeinen Arbeitsvorschrift verfahren, aber ausgehend von dem R,R-  
 45 (+)-3,4-Dihydroxy-tetrahydrofuran (siehe F.C. Hartmen und R. Barker, J. Org. Chem. **28**, 1004 (1963)).

55 (9)  $\text{Y}^2 = \text{Y}^3$ :



5 R,R-3,4-Bis(4'-trans-n-pentyl-4-trans-dicyclohexyl-carbonyloxy)-tetrahydrofuran  
(10) Y<sup>2</sup>= OH Y<sup>2</sup>=



70 R,R-4-Hydroxy-3-(4'-trans-n-pentyl-4-trans-dicyclohexyl-carbonyloxy)-tetrahydrofuran

Tabelle Verbindungs- Nr.		Temperaturinter- vall der Messung des Verdrillungs- vermögens (°C)	Verdrillungsver- mögen p.c (μm · Gew.-%)	Schmelz- punkt (°C)
20	1	10 - 100	-16 + 12	103-111
	2	10 - 100	-12 + -9	109-110
	3	10 - 100	-13 + -10,5	118-119
25	4	-	-	192-194
	5	-	-	56- 58
	6	10 - 100	-16 + -47	94-96
30	7	-	-	148-150
	8	-	-	-
	9	-	-	185-187
35	10	-	-	234

Die Messung des Verdrillungsvermögens wird in einer handelsüblichen nematischen Weitbereichsmischung "RO-TN 404" der Hoffmann-La Roche Aktiengesellschaft (Basel/Schweiz) mit einem Klärpunkt von 104°C durchgeführt.

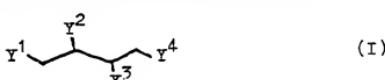
In der anliegenden Zeichnung sind die HTP-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene der erfundengemäßen Verbindungen aufgetragen.

HTP ("helical twisting power") = 1/pcc (p-Ganghöhe der induzierten Helixstruktur in μm, c = Konzentration des chiralen Doterstoffes in Gew.-%)

Vergleicht man in der Zeichnung den Kurvenverlauf der HTP-Werte der Verbindungen 1 und 6 miteinander, so sieht man, daß das R,R-Derivat 1 eine linkshändige Helix mit steigender HTP bei zunehmender Temperatur induziert, verknüpft man jedoch die Substituenten Y<sup>2</sup> und Y<sup>2</sup> zu einem Teil eines Dioxolanrings, so fällt die HTP bei zunehmender Temperatur.

#### Ansprüche

50 1. Verbindungen aus einem Molekülbaustein mit zwei Chiralitätszentren und mindestens einem mesogenen Molekülbaustein gekennzeichnet durch die allgemeinen Formel (I),



in der die Symbole folgende Bedeutung haben:  
 $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4$  = je zweimal a) Hydroxy und MC-CO-O oder unabhängig voneinander MC-CO-O und b) unabhängig voneinander ( $C_1-C_{10}$ )-Alkoxy, wobei MC den Molekülerst einer mesogenen Carbonsäure nach 5 Abspaltung einer COOH-Gruppe darstellt, und wobei  $Y^2$  und  $Y^3$  im Falle von ( $C_1-C_{10}$ )-Alkoxy gemeinsam auch Teil eines Dioxolan-Rings sein können, oder  
 $Y^1$  und  $Y^4$  gemeinsam O als Teil eines Tetrahydrofuran-Rings und  $Y^2$  und  $Y^3$  Hydroxy und MC-CO-O oder unabhängig voneinander MC-CO-O.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest MC der mesogenen 10 Carbonsäure in  $Y^1$  bis  $Y^4$  durch die allgemeinen Formel (II) ausgedrückt wird  
 $R-(A^1-)_n(B^1-)_m(A^2-)_k(A^3-)_l$

in der die Symbole folgende Bedeutung haben:  
 $R$  = ein geradkettiges oder verzweigtes ( $C_1-C_{10}$ )-Alkyl wobei eine oder zwei nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, oder falls  $n=1$  auch F, Cl, Br oder CN  
15  $A^1, A^2$  = unabhängig voneinander 1,4-Phenyl, Diazin-2,5-diy, Diazin-3,6-diy, 1,4-Cyclohexenyl, 1,3-Dioxan-2,5-diy, 1,3-Dithian-2,5-diy oder 1,4-Bicyclo[2.2.2]octenyl, wobei diese Gruppen auch mindestens einfach substituiert sein können durch F, Cl, Br, CN und/oder ( $C_1-C_{10}$ )-Alkyl (gegebenenfalls sind ein oder zwei nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O-Atome ersetzt),  
 $B$  = CO-O, O-CO, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, CH=N, N=CH, N=N, N(O)=N,  
20  $n, m, k, l$  = unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei  $n$  und  $n$  nicht gleichzeitig 0 sind.

3. Verdrißbare Flüssigkristall-Phase mit einem Gehalt an mindestens einer chiralen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine chirale Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 enthält.  
25 4. Flüssigkristall-Phase nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 70 Gew.% an mindestens einer der chiralen Verbindungen enthält.  
5. Flüssigkristall-Anzeigeelement enthaltend eine Flüssigkristall-Phase nach Anspruch 3.  
6. Verwendung einer chiralen Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 zur Temperaturkompensation und Erzeugung einer Verdrißlinie in Flüssigkristall-Phasen.  
7. Verfahren zur Temperaturkompensation und Verdrißlinie in Flüssigkristall-Anzeigeelementen, die eine 30 Flüssigkristall-Phase enthalten, durch Zusatz von mindestens einer chiralen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flüssigkristall-Phase 0,01 bis 70 Gew.-% mindestens eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 zusetzt.

35

40

45

50

55

